

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-079841
(43)Date of publication of application : 13.04.1987

(51)Int.Cl.

B01J 2/16
B01J 13/00

(21)Application number : 60-220884 (71)Applicant : TEIKOKU KAKO KK
(22)Date of filing : 02.10.1985 (72)Inventor : TSUBOMOTO NAOTO
KINUGASA MASANORI

(54) PRODUCTION OF INORGANIC SPHERICAL BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce inorg. spherical bodies which are nearly truly spherical by spray drying a mixture composed of pulverous inorg. powder and inorg. sol-like material and calcining and/or classifying the mixture as necessary.

CONSTITUTION: A metallic oxide (e.g.; titanium dioxide, etc.) having the grain size $\leq 1/10$ the grain size of the spherical bodies to be produced or insoluble metallic salt (e.g. talc, etc.) as the pulverous inorg. powder and the org. sol-like material (e.g., silica sol, etc.) are mixed to the viscosity at which the mixture can be spray dried. The mixture is sprays dried by a nozzle type spray drier to prepare the spherical bodies. If necessary, the spherical bodies are calcined and classified to obtain the inorg. spherical bodies of 0.1W100 μ m grain size which are nearly truly spherical. For example, pulverous rutile type titanium dioxide powder and titania sol are used and the mixture composed thereof is spray dried and is then subjected to low-temp. calcination at $\geq 500^{\circ}\text{C}$, by which the rutile type titania beads are produced. The beads are further coated with silica, etc. and the titania beads having the high weatherability are obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ Int. Cl.⁴B 01 J 2/16
13/00

識別記号

庁内整理番号

6865-4G
8317-4G

⑭ 公開 昭和62年(1987)4月13日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 無機球状体の製造方法

⑯ 特 願 昭60-220884

⑰ 出 願 昭60(1985)10月2日

⑱ 発 明 者 坪 本 直 人
⑲ 発 明 者 衣 笠 雅 典
⑳ 出 願 人 帝国化工株式会社
㉑ 代 理 人 弁理士 赤岡 迪夫大阪市大正区鶴町1-14-27 帝国化工社宅305号
竜野市揖西町尾崎252の1
大阪市大正区船町1丁目3番47号

明 細 書

1. 発明の名称

無機球状体の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 無機微粉末と無機ゾル状物質の混合物を噴霧乾燥し、必要に応じて焼成および/または分級することを特徴とする無機球状体の製造方法。
- (2) 無機ゾル状物質がシリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾルの1種以上である特許請求の範囲第1項の無機球状体の製造方法。
- (3) 無機微粉末として、微粉末二酸化チタンを、無機ゾル状物質としてチタニアゾルを使用する特許請求の範囲第1項の無機球状体の製造方法。
- (4) 無機微粉末として、二酸化チタン微粉末の一部または全部にルチル型二酸化チタンを使用する特許請求の範囲第3項の無機球状体の製造方法。
- (5) 噴霧乾燥を0℃から100℃の低温で行い、焼成を500℃以上で行う特許請求の範囲第3項の無機球状体の製造方法。

- (6) 二酸化チタン微粉末とチタニアゾルの混合物を噴霧乾燥し、必要に応じて焼成および/または分級した二酸化チタン球状体の表面に、二酸化ケイ素、アルミナ、ジルコニアの1種以上をコートしてなる高耐候性二酸化チタン球状体。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は化粧品原料、樹脂充填材、研磨材、流動性の良いセラミックス原料、触媒担体、クロマトグラフィー用のカラム充填材等に利用できる0.1~100μmの無機球状体を提供するものである。

すなわち、無機球状体は、すべりが良いことを利用して化粧品の滑材に、樹脂への分散性が容易であること、球状であるため成形型の摩耗が少ないことを利用して樹脂の充填材に、流動性が良く均一充填ができるため触媒の担体、セラミックス材料に、また球状であるため均一研磨ができるため研磨材等に利用できる。

従来技術および発明が解決しようとする問題点

化粧品滑材、樹脂充填材、研磨材、セラミックス原料、触媒担体、カラム充填材等に利用できる無機球状体は、できるだけ真球に近いものであることが好ましい。

真球に近い球状体を得る方法として種々の方法が提案されている。例えば特開昭56-50117や特開昭55-23090では、チタニウムアルコキシドの加水分解を利用して球状二酸化チタンを作ることを提案している。

しかし、これらの方法は高価な設備、高価な原料を要求し、大量生産が困難であり、産業上広い分野で利用できる安価な無機球状体を提供することができない。

一方、従来より医薬、食品、セラミックスの分野では原料の乾燥造粒方法として噴霧乾燥法が用いられている。通常条件で噴霧してできる造粒物は不定形の顆粒であることが多く、たとえ球状となっても、その表面に凹凸があるものや、一部がへこんだりんご状のもの、リング状のものが多く混在する。

微粉末の粒径は製造する球状体の $1/10$ 以下、好ましくは $1/20$ 以下のものがよい。

無機酸化物ゾルとしては、通常金属酸化物ゾル、例えばシリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾル等が使用できる。

無機ゾルと無機微粉末の混合比は特に限定はなく、噴霧乾燥できる粘度であれば実施できる。また、無機微粉末にゾル化剤を添加して直接混合物を製造することも可能である。噴霧乾燥は、ノズル式またはディスク式スプレードライヤーを用いることによって行うことができる。形のよい球状体を作るためには、無機ゾルと無機微粉末の混合物が急速に乾燥しない温度で処理することが好ましく、スプレードライヤーの熱風温度は通常は $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 80^\circ\text{C}$ の範囲が良い。

また、ディスク式スプレードライヤーを用いる場合は、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の球状を得るためにはディスクの周速は 50 m/sec 以上、好ましくは 100 m/sec 以上必要である。

本発明者らは、真球に近い球状体を選択的に製造すべく鋭意努力した結果、本発明に至ったものである。

発明が解決するための手段

本発明は無機微粉末と無機ゾルの混合物を噴霧乾燥し、必要に応じて焼成、分級することによって $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の粒径の真球に近い無機球状体を製造するものである。

以下に本発明についてさらに詳細に説明する。

本発明に使用される無機微粉末としては、無機ゾルと混合した場合、噴霧乾燥までの間にゲル化を起こさず、無機ゾルがバインダーとして作用するものであればよい。

通常は金属酸化物、不溶性金属塩等が使用でき、例えば、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 PbTiO_3 等の金属酸化物、タルク、カオリン、雲母、粘土鉱物等の天然鉱物、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸カルシウム等の不溶性塩等が使用できる。

表面の平滑な球状体を製造するためには、無機

噴霧乾燥した球状体は必要に応じて、次に乾燥、焼成される。乾燥、焼成はできた球状体がこわれない程度に、ゆっくりと行う必要がある。乾燥、焼成工程は、二工程に分けることも連続昇温することによって連続的に行うこともできる。

焼成温度、焼成時間は表面活性、硬度等目的とする物性に応じて選択されるが、球状体が互いに焼結を起こす温度以下であることが必要である。例えば、二酸化チタン微粉末と、チタニアゾルを用いた場合 $500 \sim 900^\circ\text{C}$ で焼成すると、かなりの硬度を有する、表面積の大きな球状体ができる。 900°C 以上に焼成するとさらに硬度は増加するが、表面積は減少してくる。 1000°C をすぎると、球状体間で焼結がみえ始め、 1200°C 以上では焼結するので、 1200°C 以上で焼成することは好ましくない。特に本発明の方法を用いると、ルチル型二酸化チタン微粉末とチタニアゾルを用いると、 500°C 以上という低温焼成で簡単にルチル型チタニアビーズを作ることができる。

このようにして得たチタニアビーズの表面をシ

リカ、アルミナ、ジルコニア等の1種以上で被覆することによって化粧品、樹脂充填剤等高耐候性が要求される分野に使用できる高耐候性チタニアビーズを製造することもできる。この場合、シリカ、アルミナ、ジルコニア等の1種以上で被覆する方法は、シリカ、アルミナ、ジルコニア等の可溶性塩の水溶液にチタニアビーズを入れ、中和加水分解することによって、または熱加水分解後乾燥、必要に応じて焼成することによって行われる。

本発明の方法による無機球状体は、ある程度の分布巾を持っているので、使用分野により、シャープな分布巾が要求される場合は、分級することによってさらにその性能を上げることができる。分級は、通常の湿式分級法、乾式分級法が適用できる。

本発明の方法によると、なぜ良い無機球状体を得られるかについては無機微粉末と無機ゾル状物を併用することによる噴霧乾燥時の均一乾燥のしやすさと考えられる。

本発明の方法により製造した無機球状体は、球

してケーキを十分に圧縮脱水した。上記ケーキに濃塩酸を添加し還流させ、 $\text{pH} 1.4$ 、 $\text{TiO}_2 40$ 重量%の半透明で流動性の良いチタニアゾルを得た。

上記方法で得たチタニアゾル400gに帝國化工調製、微粒子酸化チタンを100gを添加し混合分散した。この分散液をアシザワ・ニロアトマイザー調製の遠心噴霧式スプレードライヤー装置を用いて、液流量10ℓ/hr、ロータリーアトマイザー回転数24000r.p.m.、入口温度50℃の条件で噴霧乾燥し、二酸化チタン球状体を得た。これをさらに乾燥機にて80℃、3時間乾燥した後、200℃/hrで昇温し、さらに900℃で5時間焼成した。次に350メッシュのふるいにて分級することにより、粒径0.1~50μmのルチル型の二酸化チタン球状体を得た。

実施例2

ムライト球状体の製造実施例

触媒化成工業調製、シリカゾルに酸化アルミニウム微粉末を固型分重量比で2:5の割合で混合分散せしめたものを、アシザワ・ニロアトマイザ

形状が良く、伸びの良いメイクアップ化粧品、肌の油脂性の良いクレンジングフォーム、ヤニ取り効果等の大きい歯科用ハミガキ、成形性の良い樹脂、成型性の良いセラミックス原料等に利用できる。

実施例1

二酸化チタン球状体の製造実施例

$\text{TiO}_2 250\text{g}/\ell$ と遊離硫酸500g/ℓを含む硫酸チタニル溶液800mlを105℃に加熱した。別に三つ口フラスコ中で水を95℃に加熱攪拌しつつ、この中へ上記硫酸チタニル溶液を50ml/minの割合で添加した。添加終了後、約2時間95℃に保ち酸化チタン加水分解させた。これを吸引口過した後、口過ケーキを温水1000ml中に分散させ、再び口別して口過ケーキ570gを得た。このケーキを再び水700mlに分散させた。この時のpHは1.7であった。

上記方法で得たスラリーを攪拌しつつ、濃アンモニア水を滴下して、pH7.0まで中和した。このものを再び吸引口過し、温水1000mlで水洗

一調製の遠心噴霧式スプレードライヤー装置を用いて実施例1と同条件で噴霧乾燥し、シリカ・アルミナ複合物球状体を得た。

これをさらに乾燥機にて80℃、3時間乾燥した後、200℃/hrで昇温し、1300℃で5時間焼成することにより、粒径0.1~100μmのムライト球状体を得た。

実施例3

シリカ酸化チタン複合物球状体の製造実施例

触媒化成工業調製、シリカゾルに、帝國化工調製、微粒子酸化チタンをシリカゾル固型分重量1に対して0.4の割合で混合分散せしめたものを実施例1と同条件で噴霧乾燥、焼成および分級することにより、粒径0.1~50μmのシリカ・酸化チタン複合物球状体を得た。

実施例4

シリカ、アルミナコート二酸化チタン球状体の製造実施例

水1ℓ中に、実施例1で得た二酸化チタン球状体を450g入れ、攪拌しつつこの中に、二酸化

チタン重量に対して 0.8% SiO_2 に相当する 2 号水ガラスを添加しさらに 1 時間攪拌した。

上記スラリー攪拌中に、飽和硫酸アルミニウムを滴下し pH 7.5 に中和した。中和終了後 60℃ に加熱し、さらに 1 時間攪拌した。これをスッチェで水洗、脱水した。

これを 100℃ で乾燥し、さらに 900℃ で焼成することにより、粒径 0.1 ~ 50 μm の高耐候性シリカ、アルミナコート二酸化チタン球状体を得た。

特許出願人 帝国化工株式会社
代理人 弁理士 赤岡 迪

